

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 59/00

C08K 5/3492



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02144207. X

[43] 公开日 2003 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 1412239A

[22] 申请日 2002.10.8 [21] 申请号 02144207. X

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[30] 优先权

代理人 段晓玲 郭广迅

[32] 2001.10.5 [33] JP [31] 309705/2001

[71] 申请人 汚塑料株式会社

地址 日本东京都

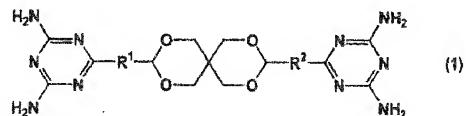
[72] 发明人 原科初彦

权利要求书 4 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 聚缩醛树脂组合物和及其生产工艺

[57] 摘要

一种聚缩醛树脂组合物包含，相对 100 重量份聚缩醛树脂，0.001 – 5 重量份位阻酚系列化合物，0.001 – 20 重量份的具有三嗪环的螺环化合物，0.01 – 10 重量份加工稳定剂，和 0.001 – 10 重量份热稳定剂。螺环化合物可以是一种表示为结构式(1)的化合物：其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 相同或不同，分别表示亚烷基基团，亚芳基基团，或亚芳烷基基团。该聚缩醛树脂组合物还可包含着色剂。本发明的聚缩醛树脂组合物能够提高处理稳定性，并抑制甲醛释放而不会损害由该组合物形成的成型制品的外观。



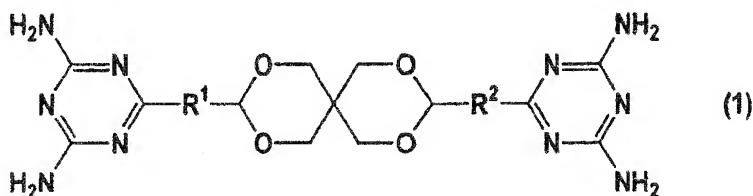
ISSN 1008-4274

1. 一种聚缩醛树脂组合物，包含聚缩醛树脂，位阻酚系列化合物，具有三嗪环的螺环化合物，和至少一种选自加工稳定剂和热稳定剂的物质。

2. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物的三嗪环具有至少一个氨基基团。

3. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物具有两个胍胺环作为其端基。

4. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物是一种表示为以下结构式 (1) 的化合物：



其中  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同，分别表示亚烷基基团，亚芳基基团，或亚芳烷基基团。

5. 根据权利要求 4 的聚缩醛树脂组合物，其中结构式 (1) 中的  $R^1$  和  $R^2$  表示直-或支化  $C_{1-10}$  亚烷基基团。

6. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物包括 3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)  $C_{1-10}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

7. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物包括 3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)  $C_{1-6}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

8. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物包括至少一种选自以下的物质：3, 9-二[2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) 乙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷，3, 9-二[1-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) 甲基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷，和 3, 9-二[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) 丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

基-2, 4, 6-三嗪基)-1, 1-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

9. 根据权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物包括无水螺环化合物或含水的螺环化合物。

10. 根据权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中含水螺环化合物包括一种包含结晶水的螺环化合物。

11. 根据权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物包括一种包含结晶水的3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)直链或支链C<sub>1-5</sub>烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

12. 根据权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物包括3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷和3-(氨基烷基)-9-[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

13. 根据权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中螺环化合物包括3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)C<sub>1-6</sub>烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷和3-(氨基C<sub>1-6</sub>烷基)-9-[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)C<sub>1-6</sub>烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

14. 根据权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中位阻酚系列化合物包括C<sub>1-10</sub>亚烷基-二至四(t-丁基苯酚)；C<sub>2-10</sub>亚链烯基或亚二烯基二至四(t-丁基苯酚)；C<sub>6-20</sub>亚芳基或亚芳烷基-二至四(t-丁基苯酚)；其中t-丁基苯酚基团通过具有硫原子的基团相互连接或键接的二(t-丁基苯酚)；具有C<sub>2-10</sub>亚烷基碳基氧基基团的t-丁基苯酚；其中t-丁基苯酚基团通过脂肪酸的多元醇酯相互连接或键接的二至四(t-丁基苯酚)；具有杂环基团和C<sub>2-10</sub>亚烷基碳基氧基基团的二至四(t-丁基苯酚)；具有C<sub>3-10</sub>链烯基碳基氧基基团的t-烷基苯酚；具有膦酸酯基团的位阻酚化合物；和具有酰胺基团的位阻酚化合物。

15. 根据权利要求1的聚缩醛树脂组合物，其中加工稳定

剂包含至少一种选自高级脂肪酸或其衍生物，聚氧亚烷基二醇，和硅氧烷化合物的物质。

16. 根据权利要求 15 的聚缩醛树脂组合物，其中高级脂肪酸或其衍生物包括具有不低于 10 个碳原子的单-或二-羧脂肪酸，其酯，和其酸酰胺。

17. 根据权利要求 15 的聚缩醛树脂组合物，其中硅氧烷化合物包括二烷基硅氧烷，烷基芳基硅氧烷，和二芳基硅氧烷的均聚物，其低聚物，和其共聚物。

18. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中热稳定剂包括至少一种选自碱性含氮化合物，膦化合物，有机羧酸的金属盐，碱性或碱土金属化合物，水滑石，和沸石的物质。

19. 根据权利要求 18 的聚缩醛树脂组合物，其中碱性含氮化合物包括脂族胺，芳族胺，酰胺化合物，肼或其衍生物，多氨基三嗪，尿嘧啶或其衍生物，胞嘧啶和其衍生物，胍或其衍生物，脲或其衍生物，和含氮树脂。

20. 根据权利要求 18 的聚缩醛树脂组合物，其中碱性或碱土金属化合物包括金属氧化物，金属氢氧化物，以及无机酸与金属的盐。

21. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，其中热稳定剂包括至少一种选自蜜胺或其衍生物，脲衍生物，脲衍生物，和含氮树脂的物质。

22. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，它包含，相对 100 重量份聚缩醛树脂，0.001-5 重量份位阻酚系列化合物，0.001-20 重量份螺环化合物，0.01-10 重量份 20 加工稳定剂，和 0.001-10 重量份热稳定剂。

23. 根据权利要求 1 的聚缩醛树脂组合物，它还包含着色剂。

24. 根据权利要求 23 的聚缩醛树脂组合物，其中着色剂包括炭黑。

25. 一种用于生产聚缩醛树脂组合物的方法，它包括，将聚缩醛树脂，位阻酚系列化合物，具有三嗪环的螺环化合物，

和至少一种选自加工稳定剂和热稳定剂的物质进行混合。

26. 一种由权利要求 1 所述的聚缩醛树脂组合物形成的聚缩醛树脂成型制品。

27. 根据权利要求 26 的聚缩醛树脂成型制品，其中 (1) 在密闭空间中在温度 80°C 下保持 24 小时的成型制品的甲醛释放不超过  $1.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$  的制品表面积，和/或 (2) 在密闭空间中在饱和湿度下温度 60°C 下保持 3 小时的成型制品的甲醛释放不超过  $2.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$  的制品表面积。

28. 根据权利要求 26 的聚缩醛树脂成型制品，它是至少一种选自汽车部件，电气或电子部件，建筑或管道部件，家庭用具或化妆品部件，和医疗设备部件。

---

聚缩醛树脂组合物和及其生产工艺

## 技术领域

5 本发明涉及一种具有优异的加工能力和稳定性并有效地受抑释放  
(或生成) 甲醛的聚缩醛树脂组合物，其生产方法，以及由该树脂组合物形成的成型或模塑制品。

## 背景技术

10 聚缩醛树脂本身由于其化学结构而在氧化气氛下在高温下或在酸性或碱性环境中不稳定。因此，必需满足聚缩醛树脂的基本要求是在加工和形成成型制品的过程中保证高热稳定性和最低的甲醛释放(或生成)。如果具有低热稳定性，聚缩醛树脂在处理步骤如挤出或模塑过程中受热分解其聚合物，结果在模具上形成或生成沉积物(模具沉积物)，因此可模塑性，机械性能和其它性能下降。由聚缩醛树脂分解产生的甲醛是化学活性的并容易氧化成甲酸，这对树脂的耐热性产生不利影响，并在该树脂用作电气或电子部件时因有机沉积物而造成金属接触的腐蚀或其变色，导致接触错误。另外，甲醛本身污染部件组装的工作环境以及最终产品应用场所的生态。

15 20 因此，为了稳定聚缩醛树脂，已经使用抗氧化剂或其它的稳定剂。作为加入聚缩醛树脂的氧化剂，已知具有位阻的(苯)酚系列(酚类)化合物(位阻酚)，具有位阻的胺化合物(位阻胺)，和其它。作为其它的稳定剂，已经使用聚酰胺，碱性金属氢氧化物，碱土金属氢氧化物，和其它。另外，抗氧化剂一般与其它的稳定剂结合使用。但即使使用这种添加剂，聚缩醛树脂难以产生高稳定性。

25 日本专利出版物 No. 14709/1992 (JP-4-14709B) 公开了一种聚缩醛树脂组合物，其中聚缩醛树脂与位阻胺系列抗氧化剂，抗静电剂，和脲胺衍生物如 3, 9-二[2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氮杂苯基)乙基]-2, 4, 8, 10-四氮杂螺[5.5]十一烷(CTU 脲胺)共混以提高热稳定性并改善由磁带造成的变色倾向。在该文献中，为了减少聚缩醛树脂的变色，使用位阻胺系列抗氧化剂替代常规的位阻酚系列(酚类)抗氧化剂。该组合物改善可变色倾向，但该组合物的热稳定性改进不足。

日本专利申请未审公开 No. 190248/1987 (JP-62-190248A) 公开了一种稳定化的聚缩醛树脂组合物，其中聚缩醛树脂与作为稳定剂的脲胺衍生物（如苯并脲胺）共混以减少甲醛气味并提高其可模塑性。但该树脂组合物的甲醛释放（或生成）量大，且树脂组合物的稳定性改进不足。

另外，苯并脲胺在这些树脂组合物中的使用在模塑步骤中在模具上产生沉积物（模具沉积物），而且所得成型制品不具有足够的渗料（bleeding out）。

#### 发明内容

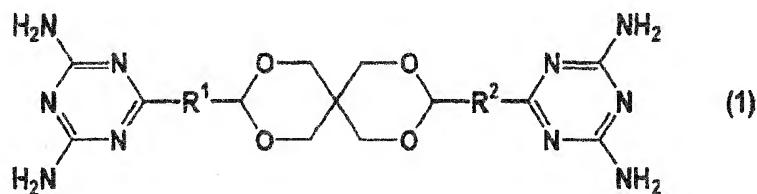
因此，本发明的一个目的是提供具有优异的稳定性的聚缩醛树脂组合物，尤其一种在模塑（加工）步骤中防止受热降解或老化的聚缩醛树脂组合物，及其生产工艺，以及由该聚缩醛树脂组合物制成或形成的成型制品。

本发明的另一目的是提供一种有助于在低加入量下明显抑制甲醛释放并能够改善周围环境的聚缩醛树脂组合物，及其生产方法，以及由其模塑成的成型制品。

本发明的再一目的是提供一种即使在苛刻条件下也适合抑制甲醛释放以抑制分解产物在模具上的沉积以及这些产物从成型制品中的起霜或渗料和该制品的热变质，从而有助于提高该成型制品的可模塑性的聚缩醛树脂组合物，及其生产方法。

本发明的发明人深入研究了一系列含氮化合物作为聚缩醛树脂的稳定剂以实现上述目的，并最终发现，位阻酚系列（酚类）化合物，特定螺环化合物，和加工稳定剂和/或热稳定剂的结合使用对聚缩醛树脂产生明显的作为稳定剂的作用并能够极大地改善该聚缩醛树脂的甲醛释放。本发明在以上发现的基础上完成。

即，本发明的聚缩醛树脂组合物包括（含有）聚缩醛树脂，位阻酚系列（酚类）化合物，具有三嗪环的螺环化合物，和选自加工稳定剂和热稳定剂的至少一种物质。螺环化合物可具有两个脲胺环作为其端基。例如，螺环化合物可以是表示为以下结构式（1）的化合物：



其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 相同或不同，分别表示亚烷基基团，亚芳基基团，或亚芳烷基基团。

5 聚缩醛树脂组合物可包含，相对 100 重量份聚缩醛树脂，约 0.001-5 重量份位阻酚系列化合物，约 0.001-20 重量份螺环化合物，约 0.01-10 重量份加工稳定剂，和约 0.001-10 重量份热稳定剂。聚缩醛树脂组合物还可包含着色剂（色料），和其它。

10 在本发明的工艺中，聚缩醛树脂组合物通过混合聚缩醛树脂，位阻酚系列化合物，具有三嗪环的螺环化合物，和选自加工稳定剂和热稳定剂的至少一种物质而制成。另外，本发明包括一种包含该聚缩醛树脂组合物的成型或模塑制品。

15 本发明的树脂组合物包括（含有）聚缩醛树脂，位阻酚系列化合物，具有三嗪环的螺环化合物，和选自加工稳定剂和热稳定剂的至少一种物质（尤其是加工稳定剂和热稳定剂两者）。

#### （聚缩醛树脂）

聚缩醛树脂是一种包含氧基亚甲基基团（-CH<sub>2</sub>O-）作为主要构成单元的大分子化合物并包括聚缩醛均聚物（如，商品名“Delrin”，由 DuPont，美国制造；商品名“Tenac 4010”，由 Asahi Kasei Corp.；等制造）以及包含至少一种其它的共聚单体单元和氧基亚甲基单元的聚缩醛共聚物（如商品名“Duracon”，由 Polyplastics Co., Ltd. 制造）。关于这些共聚物，共聚单体单元包括约 2-6 个碳原子（优选约 2-4 个碳原子）的氧基亚烷基单元，例如，氧亚乙基（氧乙烯基）（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-），氧亚丙基，和氧四亚甲基单元。这些共聚单体单体的比例可以较小且可选自约 0.01-20 摩尔%，优选约 0.03-10 摩尔%（如 0.05-9 摩尔%），和更优选约 0.1-8 摩尔% 的范围，相对整个聚缩醛树脂。

聚缩醛共聚物可例如是包含两种组分的共聚物，包含三种组分的三元聚合物，等等。聚缩醛共聚物也可以是无规共聚物，嵌段共聚物（如，日本专利出版物 No. 24307/1990 (JP2-24307B)，由 Asahi Kasei Corp. 制造，商品名“Tenac LA”，“Tenac LM”），或接枝共聚物。另外，聚缩醛树脂可以是线性（或直）或支化，和可具有交联结构。另外，聚缩醛树脂的端基可通过与羧酸如乙酸和丙酸，或其酸酐的酯化反应而稳定化。并不特别限定聚合度、支化度、或交联度，只要它是可熔体模型的。并不特别限定该聚缩醛树脂的分子量，且例如，重量平均分子量是约 5000-500000，优选约 10000-400000。

聚缩醛树脂可通过聚合醛如甲醛，对甲醛，和乙醛；或环状醚或环状甲缩醛如三噁烷，氧化乙烯，氧化丙烯，氧化丁烯，氧化苯乙烯，氧化环己烯，1, 3-二氧戊环，二甘醇甲缩醛，和 1, 4-丁烷二醇甲缩醛而制成。另外，作为可共聚的组分，可以使用烷基或芳基缩水甘油基醚（如，甲基缩水甘油基醚，乙基缩水甘油基醚，苯基缩水甘油基醚，萘基缩水甘油基醚），亚烷基或聚氨基亚烷基二醇二缩水甘油基醚（如，乙二醇二缩水甘油基醚，三甘醇二缩水甘油基醚，丁烷二醇二缩水甘油基醚），烷基或芳基缩水甘油基醇，环状酯（如， $\beta$ -丙内酯），或乙烯基化合物（如，苯乙烯，乙烯基醚）。

#### （位阻酚系列化合物）

位阻酚系列化合物包括常规苯酚系列抗氧化剂，例如，单环状位阻酚化合物（如，2, 6-二-t（叔）-丁基-p-甲酚），其中环通过烃基团或包含硫原子的基团相互连接或键接的多环位阻酚化合物[如， $C_{1-10}$  亚烷基-二至四 (t-丁基苯酚) 如 2, 2'-亚甲基二 (4-甲基-6-t-丁基苯酚)，4, 4'-亚甲基二 (2, 6-二-t-丁基苯酚) 和 1, 1, 3-三 (2-甲基-4-羟基-5-t-丁基苯基) 丁烷； $C_{2-10}$  亚链烯基或亚二烯基二至四 (t-丁基苯酚) 如 4, 4'-丁叉基二 (3-甲基-6-t-丁基苯酚)； $C_{6-20}$  亚芳基或亚芳烷基-二至四 (t-丁基苯酚) 如 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三 (3, 5-二-t-丁基-4-羟基苯基) 苯；和其中 t-丁基苯酚基团通过具有硫原子的基团相互连接或键接的二 (t-丁基苯酚)，例如，4, 4'-硫代二 (3-甲基-6-t-丁基苯酚)]，具有酯基团或酰胺基团的位阻酚化合物[如，具有  $C_{2-10}$  亚烷基羧基氨基基团的 t-丁基苯酚，例如 3- (4'-羟基-3', 5'-二-t-丁基苯基) 丙酸正十八烷基酯和

2-(4'-羟基-3', 5'-二-t-丁基苯基)丙酸正十八烷基酯；其中t-丁基苯酚基团通过脂肪酸的多元醇酯相互连接或键接的二至四(t-丁基苯酚)，例如1, 6-己烷二醇-二[3-(3, 5-二-t-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]，三甘醇-二[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]和5季戊四醇四[3-(3, 5-二-t-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]；具有杂环基团和C<sub>2-10</sub>亚烷基羰基氨基基团的二至四(t-丁基苯酚)，例如3, 9-二[2-(3-(3-t-丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氨基)-1, 1-二甲基乙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷；具有C<sub>3-10</sub>链烯基羰基氨基基团的t-烷基苯酚(如，t-丁基苯酚，t-戊基苯酚)，例如102-t-丁基-6-(3'-t-丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯和2-[1-(2-羟基-3, 5-二-t-戊基苯基)乙基]-4, 6-二-t-戊基苯基丙烯酸酯；具有膦酸酯基团的位阻酚化合物，例如4-羟基苄基膦酸二正十八烷基-3, 5-二-t-丁基酯；具有酰胺基团的位阻酚化合物，例如N, N'-六亚甲基二(3, 5-二-t-丁基-4-羟基-二氢肉桂酰胺)]，15和其它。其中，具有t-丁基基团(尤其，多个t-丁基基团)的苯酚化合物，尤其是，具有多个t-丁基苯酚位的化合物是优选的。尤其，其中t-丁基苯酚基团通过脂肪酸的多元醇酯相互连接或键接的二至四(一至四t-丁基苯酚)，尤其是，其中t-丁基苯酚基团通过C<sub>2-10</sub>脂肪酸(尤其，C<sub>2-6</sub>脂肪酸)的二-至四-醇酯基团相互连接或键接的二20至四(单或二t-丁基苯酚)是优选的。

位阻酚系列化合物可单独或结合使用。

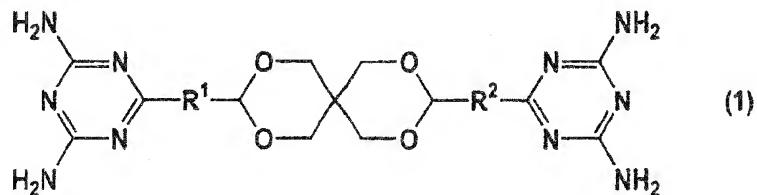
#### (具有三嗪环的螺环化合物)

具有三嗪环的螺环化合物仅需为在其侧链上具有三嗪环的化合物。并不特别限定三嗪环的数目。三嗪环的优选数目是约1-4，优选约1-2(尤其2)。尤其是，优选的化合物是其中两个三嗪环通过螺环化合物(即，具有两个三嗪环作为螺环化合物端基的化合物)相互连接或键接的那种。

三嗪环包括1, 2, 3-三嗪，1, 2, 4-三嗪和1, 3, 5-三嗪。其中，1, 3, 5-三嗪是优选的。另外，三嗪环可具有取代基如烷基(如，C<sub>1-4</sub>烷基)，芳基，氨基或取代的氨基基团。作为三嗪环，具有氨基基团或取代的氨基基团作为取代基的1, 3, 5-三嗪环，尤其胍胺环是优选的。

尽管螺环部分可以是仅由碳原子构成的螺环，但包含杂原子（尤其，氧原子）作为环的组成原子的螺环是优选的。这种螺环化合物包括具有两个胍胺环作为其端基的螺环化合物，表示为以下结构式（1）：

5



其中  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同，分别表示亚烷基基团，亚芳基基团，或亚芳烷基基团。

在上述结构式（1）中，表示为基团  $R^1$  和  $R^2$  的亚烷基基团包括直链或支链  $C_{1-10}$  亚烷基基团，例如亚甲基，亚乙基，亚丙基，异亚丙基，亚丁基和异亚丁基基团。亚芳基基团包括  $C_{6-10}$  亚芳基基团如亚苯基和亚萘基基团。亚芳烷基基团包括连接或键接到具有亚芳基基团的亚烷基基团上的基团，且表示为结构式  $-R^3-Ar-$ ，其中  $R^3$  表示亚烷基基团和  $Ar$  表示亚芳基基团。优选的基团  $R^1$  和  $R^2$  是亚烷基基团（如  $C_{1-6}$  亚烷基基团），尤其  $C_{1-3}$  亚烷基基团（如亚乙基基团），和其它。另外，基团  $R^1$  和  $R^2$  可具有其它的取代基，例如  $C_{1-4}$  烷基基团如甲基基团，苯基基团，氨基基团，N-取代的氨基基团。

这些螺环化合物的例子是 3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)  $C_{1-6}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷（即，3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)  $C_{1-6}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷）如 3, 9-二[2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)乙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷（CTU 脲胺），3, 9-二[1-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)甲基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷（CMTU 脲胺），3, 9-二[2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-2-甲基乙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷，3, 9-二[1-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-1-二甲基乙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷，3, 9-二[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-1-

二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷和 3, 9-二[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-2, 2-二甲基丙基]-2, 4, 5, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷。在螺环化合物中, 3, 9-二[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)直链或支链C<sub>1-5</sub>烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 5 例如, CTU 脰胺, CMTU 脰胺, 3, 9-二[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-1, 1-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 是优选的。尤其是, CTU 脰胺是优选的。

螺环化合物可以是包含结晶水或(结晶)水合物的化合物(水合化合物), 或无水化合物。考虑到螺环化合物在聚缩醛树脂中的分散性, 特别优选使用包含结晶水的螺环化合物。螺环化合物通常具有(包含)0.1-3个分子的结晶水, 相对1个分子的螺环化合物。

10 这些螺环化合物可通过一种将具有四氧杂螺环的二腈与双氟胺在碱性催化剂的存在下在醇系列有机溶剂中在高压下反应的工艺(日本专利申请未审公开 No. 32664/1993 (JP-5-32664A)), 通过一种将它们在碱性催化剂的存在下在醚系列有机溶剂中反应的方法(日本专利出版物 No. 8676/1969 (JP-44-8676B)), 和通过其它的工艺而制成或制造。

20 在具有四氧杂螺环的二腈与双氟胺的这种反应中, 也可生成具有腈基团作为其一个端基和胍胺环作为另一端基的螺环化合物。具有腈基团作为其一个端基和胍胺环作为另一端基的螺环化合物包括3-(氨基烷基)-9-[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷[例如, 3-(氨基C<sub>1-6</sub>烷基)-9-[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)C<sub>1-6</sub>烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷如3-(2-氨基乙基)-9-[2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)乙基]-2, 25 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷(CTU 单胍胺), 3-(1-氨基甲基)-9-[1-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)甲基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷(CMTU 单胍胺), 3-(2-氨基-2-甲基乙基)-9-(2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-2-甲基乙基)-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 3-(1-氨基-1, 1-二甲基甲基)-9-[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-1, 1-二甲基甲基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 3-(3-氨基-2, 2-二甲基丙基)-9-[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-2, 2-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十

一烷和 3- (3-氟基-1, 1-二甲基丙基) -9-[3- (3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) -1, 1-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷]。在这些螺环化合物中, 3- (氟基直链或支链  $C_{1-5}$  烷基) -9-[ (3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) 直链或支链  $C_{1-5}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 例如, CTU 单胍胺, CMTU 单胍胺和 3- (3-氟基-1, 1-二甲基丙基) -9-[3- (3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) -1, 1-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷是优选的, 和 CTU 单胍胺是尤其优选的。

另外, 本发明的螺环化合物包括具有三嗪环作为其一个端基的螺环化合物 (如胍胺环), 以及具有三嗪环作为其一个端基的螺环化合物和具有两个三嗪环 (如胍胺环) 作为其两个端基的螺环化合物的混合物。

其中, 至少包含具有两个胍胺环作为其端基的螺环化合物的螺环化合物是优选的。例如, 螺环化合物可以是包括 (含有) 3, 9-二[ (3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) 烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷和 3- (氟基烷基) -9-[ (3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基) 烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷的那种, 尤其是包括 3, 9-二[ (3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)  $C_{1-6}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷和 3- (氟基  $C_{1-6}$  烷基) -9-[ (3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)  $C_{1-6}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷的那种。

#### (加工稳定剂)

加工稳定剂包括至少一种选自以下的物质: (a) 长-链或高级脂肪酸或其衍生物, (b) 聚亚氧烷基乙二醇, (c) 硅氧烷化合物, 和其它。

#### (a) 长-链或高级脂肪酸或其衍生物

高级脂肪酸可以是饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸。另外, 高级脂肪酸中的一部分氢原子可被取代基如羟基基团取代。这些高级脂肪酸例如为具有不低于 10 个碳原子的单-或二-羧脂肪酸, 例如, 具有不低于 10 个碳原子的饱和单-羧脂肪酸 [如, 饱和  $C_{10-34}$  脂肪酸 (优选饱和  $C_{10-30}$  脂肪酸) 如癸酸, 月桂酸, 肉豆蔻酸, 十五烷基酸, 棕榈酸, 硬脂酸, 花生酸, 榆树酸和褐煤酸], 具有不低于 10 个碳原子的不饱和

单-羧脂肪酸[如, 不饱和  $C_{10-34}$  脂肪酸(优选不饱和  $C_{10-30}$  脂肪酸)如油酸, 亚油酸, 亚麻酸, 花生四烯酸和芥酸], 具有不低于 10 个碳原子的二-羧脂肪酸(二碱性脂肪酸)[如, 饱和二羧  $C_{10-30}$  脂肪酸(优选饱和二-羧  $C_{10-20}$  脂肪酸)如癸二酸, 十二碳二酸, 十四碳二酸和它普酸(十六碳二酸); 以及不饱和二-羧  $C_{10-30}$  脂肪酸(优选不饱和二-羧  $C_{10-20}$  脂肪酸)如壬烯二酸和十二碳烯二酸]。脂肪酸可单独或结合使用。脂肪酸也包括在分子具有一个或多个羟基基团的那种(如, 羟基饱和  $C_{10-26}$  脂肪酸如 12-羟基硬脂酸)。

高级脂肪酸的衍生物包括脂肪酸酯, 脂肪酸酰胺, 和其它。至于高级脂肪酸酯, 并不特别限定其结构, 且可以使用直链或支链链脂肪酸的酯。作为高级脂肪酸酯, 可以提及例如, 上述高级脂肪酸与醇的酯(如, 具有一个或多个酯键的酯, 如单酯, 二酯, 三酯和四酯)。并不特别限定构成高级脂肪酸酯的醇, 且优选的醇是多元醇。多元醇包括具有约 2-8 个碳原子(优选约 2-6 个碳原子)的多元醇或其聚合物, 例如二醇如亚烷基二醇[如,  $C_{2-8}$  亚烷基二醇(优选  $C_{2-6}$  亚烷基二醇)如乙二醇, 二甘醇和丙二醇]; 三醇如甘油, 三羟甲基丙烷, 或其衍生物; 四醇如季戊四醇, 脱水山梨醇, 或其衍生物; 以及多元醇的均或共聚物[如, 聚亚氧烷基(乙)二醇如聚乙二醇和聚丙二醇, 聚甘油, 二季戊四醇, 和聚季戊四醇的均或共聚物]。聚亚烷基二醇的平均聚合度是不低于 2(如, 约 2-500), 优选约 2-400(如, 约 2-300), 且优选的平均聚合度不低于 16(如, 约 20-200)。这些聚亚烷基二醇优选在与具有 12 或更多碳原子的脂肪酸的酯化反应时使用。优选的多元醇是平均聚合度不低于 2 的聚亚烷基二醇。多元醇可单独或结合使用。

高级脂肪酸的这些酯的例子为单-或二-棕榈酸的乙二醇酯, 单-或二-硬脂酸的乙二醇酯, 单-或二-榆树酸的乙二醇酯, 单-或二-褐煤酸的乙二醇酯, 单-至三-棕榈酸的甘油酯, 单-至三-硬脂酸的甘油酯, 单-至三-榆树酸的甘油酯, 单-至三-褐煤酸的甘油酯, 单-至四-棕榈酸的季戊四醇酯, 单-至四-硬脂酸的季戊四醇酯, 单-至四-榆树酸的季戊四醇酯, 单-至四-褐煤酸的季戊四醇酯, 三硬脂酸的聚甘油酯, 单棕榈酸的三羟甲基丙烷酯, 单十一烷基酸的季戊四醇酯, 单硬脂酸的脱水山梨醇酯, 以及聚亚烷基二醇(如聚乙二醇和聚丙二醇)

的单月桂酸酯，单棕榈酸酯，单硬脂酸酯，单榆树酸酯，单褐煤酸酯，二月桂酸酯，二棕榈酸酯，二硬脂酸酯，二榆树酸酯，二褐煤酸酯，二油酸酯和二亚油酸酯。

所要使用的脂肪酸酰胺包括高级脂肪酸（单-或二-羧高级脂肪酸）与胺如单胺，二胺和多元胺的酰胺（如，单酰胺和二酰胺）。作为单酰胺，可以提及例如，饱和脂肪酸的伯酸酰胺（如癸酸酰胺，月桂酸酰胺，肉豆蔻酸酰胺，棕榈酸酰胺，硬脂酸酰胺，花生酸酰胺，榆树酸酰胺和褐煤酸酰胺）；不饱和脂肪酸的伯酸酰胺（如油酸酰胺）；和饱和和/或不饱和脂肪酸与单胺的仲酸酰胺（如硬脂基硬脂酸酰胺和硬脂基油酸酰胺）。优选的脂肪酸酰胺是二酰胺。二酰胺包括脂肪酸与  $C_{1-6}$  亚烷基二胺（尤其， $C_{1-2}$  亚烷基二胺）的二酰胺，具体地例如亚乙基二胺-二棕榈酸酰胺，亚乙基二胺-二硬脂酸酰胺（亚乙基二硬脂基酰胺），六亚甲基二胺二硬脂酸酰胺，亚乙基二胺-二榆树酸酰胺，亚乙基二胺-二褐煤酸酰胺，亚乙基二胺-二油酸酰胺和亚乙基二胺-二芥酸酰胺。另外，也可使用其中酰基基团的不同的物质分别键接到亚烷基二胺的胺位上的二酰胺，例如亚乙基二胺-（硬脂酸酰胺）油酸酰胺。在酰胺中，包含在酰胺中的脂肪酸优选是饱和脂肪酸。

高级脂肪酸或其衍生物可单独或结合使用。

20 (b) 聚亚氧烷基(乙)二醇 (Polyoxalkylene glycol)

聚亚氧烷基(乙)二醇的例子是亚烷基二醇[如， $C_{1-6}$  亚烷基二醇(优选  $C_{2-4}$  亚烷基二醇)如乙二醇，丙二醇和四亚甲基二醇]的均聚物，其共聚物，和均聚物或共聚物的衍生物。具体地，聚亚氧烷基二醇包括聚  $C_{2-6}$  亚氧烷基二醇(优选聚  $C_{2-4}$  亚氧烷基二醇)如聚乙二醇，聚丙二醇和聚四亚甲基二醇；以及共聚物如聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物(如，无规或嵌段共聚物)，聚氧乙烯聚氧丙烯缩水甘油基醚共聚物和聚氧乙烯聚氧丙烯单丁基醚共聚物。优选的聚亚氧烷基二醇包括具有氧乙烯单元的聚合物，例如，聚乙二醇，聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物，和其衍生物。另外，聚亚氧烷基二醇的数均分子量是约  $3 \times 10^2-1 \times 10^6$  (如，约  $5 \times 10^2-5 \times 10^5$ )，和优选约  $1 \times 10^3-1 \times 10^5$  (如，约  $1 \times 10^3-5 \times 10^4$ )。

聚亚氧烷基二醇可单独或结合使用。

### (c) 硅氧烷化合物

硅氧烷系列化合物的例子是聚有机硅氧烷。聚有机硅氧烷可以是二烷基硅氧烷（如二甲基硅氧烷），烷基芳基硅氧烷（如，甲基苯基硅氧烷），二芳基硅氧烷（如，二苯基硅氧烷）或类似物的均聚物，  
5 例如，聚二甲基硅氧烷，聚苯基甲基硅氧烷，和其共聚物。聚有机  
硅氧烷可以是低聚物。另外，作为聚有机硅氧烷，也可提及在分子（  
如，改性的硅氧烷）的一端或主链中具有取代基如环氧，羟基，烷氧  
基，羧基，氨基或取代的氨基基团（如二烷基氨基基团），或醚，乙  
烯基或（甲基）丙烯酰基基团的改性的聚有机硅氧烷。硅氧烷系列化  
10 合物可单独或结合使用。

### (热稳定剂)

热稳定剂包括 (a) 碱性含氮化合物，(b) 肽化合物，(c) 有  
机羧酸的金属盐，(d) 碱性或碱土金属化合物，(e) 水滑石，和  
(f) 沸石。

#### 15 (a) 碱性含氮化合物

上述的碱性含氮化合物可以是低分子化合物或高分子化合物（含  
氮树脂）。含氮低分子量化合物包括例如，脂族胺（如，单乙醇胺，  
二乙醇胺），芳族胺（如，芳族仲或叔胺如 o-，m-，p-（邻-，间-，  
对-）甲苯胺，o-，m-，p-亚苯基二胺，o-，m-，p-氨基苯甲酸和乙  
20 基 o-，m-，p-氨基苯甲酸酯），酰胺化合物（如，多羧酸酰胺如丙二  
酰胺和间苯二甲酰胺，o-，m-，p-氨基苯甲酰胺），肽或其衍生物  
[如肽，腙，和酰肽如多羧酸酰肽（如，己二酸二酰肽，癸二酸二酰  
肽，十二烷二酸二酰肽，间苯二甲酸二酰肽），多氨基三嗪[如胍胺，  
25 或其衍生物，如胍胺，乙酰基胍胺，苯并胍胺，琥珀胍胺，脂胍胺，  
1，3，6-三(3，5-二氨基-2，4，6-三嗪基)己烷和酰胍胺，蜜胺或  
其衍生物（如，蜜胺；蜜胺的缩合物，如蜜白胺，蜜勒胺，三聚二氯  
亚胺）]，尿嘧啶或其衍生物（如，尿嘧啶，尿苷），和胞嘧啶及其  
30 衍生物（如，胞嘧啶，胞苷）。胍或其衍生物（如，非环状胍如胍和  
氨基胍；环状胍如肌酸酐），脲或其衍生物[如，缩二脲，联二脲，  
亚乙基脲，乙炔脲，异丁叉基二脲，亚巴豆基二脲，脲与甲醛的缩合  
物，乙内酰脲，取代的乙内酰脲衍生物（如，单或二 C<sub>1-4</sub> 烷基-取代的  
化合物如 1-甲基乙内酰脲，5-丙基乙内酰脲和 5，5-二甲基乙内酰

脲；芳基-取代的化合物如 5-苯基乙内酰脲和 5, 5-二苯基乙内酰脲；和烷基芳基-取代的化合物如 5-甲基-5-苯基乙内酰脲），尿囊素，取代的尿囊素衍生物（如，单，二或三  $C_{1-4}$  烷基-取代的化合物，和芳基取代的化合物），尿囊素的金属盐（如，与元素周期表 3B 5 族的金属元素的盐，如尿囊素二羟基铝，尿囊素单羟基铝和尿囊素铝），尿囊素与醛化合物的反应产物（如，尿囊素和甲醛的加合物），尿囊素与咪唑化合物的化合物（如，d1-吡咯烷酮羧酸尿囊素钠），有机酸盐，和其它]。

含氮树脂包括例如，可通过与甲醛的反应而得到的氨基树脂（缩合树脂如脲胺树脂，蜜胺树脂和脲树脂，和共缩合树脂如苯酚-蜜胺树脂，苯并脲胺-蜜胺树脂和芳族多元胺-蜜胺树脂），芳族胺-甲醛树脂（苯胺树脂等），聚酰胺树脂（如，均聚或共聚的聚酰胺如尼龙 3（聚  $\beta$ -丙氨酸），尼龙 46，尼龙 6，尼龙 66，尼龙 11，尼龙 12，尼龙 MXD6，尼龙 6-10，尼龙 6-11，尼龙 6-12 和尼龙 6-66-610，包含羟甲基或烷氨基甲基基团的取代的聚酰胺，等），聚酯酰胺，聚酰胺酰亚胺，聚氨酯，聚（甲基）丙烯酰胺，（甲基）丙烯酰胺和其它的乙烯基单体的共聚物，聚（乙烯基内酰胺），乙烯基内酰胺和其它的乙烯基单体的共聚物[如，描述于日本专利申请未审公开 No. 52338/1980 (JP-55-52338A)，US 专利 No. 3204014 的均聚或共聚物]，聚 (N-20 乙烯基羧酸酰胺)，N-乙烯基羧酸酰胺和其它的乙烯基单体的共聚物[如，描述于日本专利申请未审公开 No. 247745/2001 (JP-2001-247745A)，日本专利申请未审公开 No. 131386/2001 (JP-2001-131386A)，日本专利申请未审公开 No. 311302/1996 (JP-8-311302A)，日本专利申请未审公开 No. 86614/1984 (JP-59-86614A)，US 专利 No. 5455042，US 专利 No. 5407996 或 US 专利 25 No. 5338815 的均聚或共聚物，商品名“Noniolex”或“Cleatech”，由 Showa Denko K. K. 制造]。

碱性含氮化合物可独立地或结合使用。

优选的含氮化合物包括脲胺（如，脂脲胺），蜜胺或其衍生物 30 [尤其蜜胺或蜜胺缩合物（如蜜白胺和蜜勒胺）]，脲衍生物（如双氟胺和肌酸酐），脲衍生物[如，联二脲，脲与甲醛的缩合物，尿囊素，和尿囊素的金属盐（如尿囊素二羟基铝）]，含氮树脂[如，氨基

树脂（氨基树脂如蜜胺树脂和蜜胺-甲醛树脂；交联氨基树脂如交联蜜胺树脂），聚酰胺树脂，聚（甲基）丙烯酰胺，聚（N-乙烯基羧酸酰胺），和聚（乙烯基内酰胺）】。

(b) 脲化合物

作为脲化合物，可以提及脲化合物如烷基脲（如，三 C<sub>1-10</sub> 烷基脲如三乙基脲，三丙基脲和三丁基脲），环烷基脲（如，三 C<sub>5-12</sub> 环烷基脲如三环己基脲），芳基脲（如，三 C<sub>6-12</sub> 芳基脲如三苯基脲，p-甲苯基二苯基脲，二-p-甲苯基苯基脲，三-m-氨基苯基脲，三-2，4-二甲基苯基脲，三-2，4，6-三甲基苯基脲，三-o-甲苯基脲，三-m-甲苯基脲和三-p-甲苯基脲），芳烷基脲（如，三 C<sub>6-12</sub> 芳基 C<sub>1-4</sub> 烷基脲如三-o-茴香基脲和三-p-茴香基脲），芳基链烯基脲（如，二 C<sub>6-12</sub> 芳基 C<sub>2-10</sub> 链烯基脲如二苯基乙烯基脲和烯丙基二苯基脲），芳基芳烷基脲（如，二 C<sub>6-12</sub> 芳基 C<sub>6-12</sub> 芳烷基脲如 p-茴香基二苯基脲，和 C<sub>6-12</sub> 芳基二 C<sub>6-12</sub> 芳基 C<sub>1-4</sub> 烷基脲如二-p-茴香基苯基脲），烷基芳基芳烷基脲（如，C<sub>1-10</sub> 烷基 C<sub>6-12</sub> 芳基 C<sub>6-12</sub> 芳基 C<sub>1-4</sub> 烷基脲如甲基苯基-p-茴香基脲），和二脲[例如，二(二 C<sub>6-12</sub> 芳基脲基) C<sub>1-10</sub> 烷烃如 1，4-二(二苯基脲基)丁烷]。脲化合物可单独或结合使用。

(c) 有机羧酸的金属盐

有机羧酸的金属盐包括有机羧酸与金属（如，碱性金属如 Na 和 K；碱土金属如 Mg 和 Ca；和过渡金属如 Zn）的盐。

上述的有机羧酸可以是低分子量的化合物或高分子量的化合物。作为有机羧酸，除了在高级脂肪酸项中例举的饱和或不饱和高级脂族羧酸，可以使用具有低于 10 个碳原子的饱和或不饱和低级脂族羧酸，和不饱和脂族羧酸的聚合物。另外，脂族羧酸可具有羟基基团。饱和低级脂族羧酸包括饱和 C<sub>1-9</sub> 单羧酸（如，乙酸，丙酸，丁酸，异丁酸，戊酸，异戊酸，新戊酸，己酸，辛酸），饱和 C<sub>2-9</sub> 二羧酸（如，草酸，丙二酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，软木酸，壬二酸），和其含氧酸（如，乙醇酸，乳酸，甘油酸，羟基丁酸，柠檬酸）。

不饱和低级脂族羧酸包括不饱和 C<sub>3-9</sub> 单羧酸[如，(甲基)丙烯酸，巴豆酸，异巴豆酸]，不饱和 C<sub>4-9</sub> 二羧酸（如，马来酸，富马酸），和其含氧酸（如，丙炔酸）。

另外，不饱和脂族羧酸的聚合物的例子是可聚合不饱和羧酸 [ $\alpha$ ,  $\beta$ -乙烯-型 (烯属) 不饱和羧酸, 例如可聚合不饱和单羧酸 (如 (甲基) 丙烯酸), 可聚合不饱和多羧酸 (如衣康酸, 马来酸, 富马酸), 多羧酸的酸酐, 多羧酸的单酯 (如, 多羧酸的单  $C_{1-10}$  烷基酯如 5 马来酸单乙基酯), 和其它]与烯烃 (如,  $\alpha$ - $C_{2-10}$  烯烃如乙烯和丙烯) 的共聚物。

有机羧酸的金属盐可单独或结合使用。

有机羧酸的优选的金属盐是有机羧酸与碱土金属的盐 (如, 乙酸钙, 柠檬酸钙, 硬脂酸钙, 硬脂酸镁和 12-羟基硬脂酸钙), 离聚体 10 树脂 (其中包含在可聚合不饱和多羧酸与烯烃的共聚物中的至少一部分羧基团被上述金属的离子所中和的树脂), 和其它。离聚体树脂 例如可作为 ACLYN (由 Allied Signal Inc. 制造), Himilan (由 Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. 制造), Surlyn (由 Du Pont 制造), 和其它而购得。

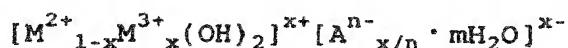
#### 15 (d) 碱性或碱土金属化合物

碱性或碱土金属化合物包括无机化合物例如金属氧化物 (如  $CaO$ ,  $MgO$ ), 金属氢氧化物 (如  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ), 以及无机酸与金属的盐 [如, 无机酸的盐 (如碳酸与金属的盐 (如  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  和  $MgCO_3$ ), 硼酸盐, 磷酸盐)]. 尤其是, 金属氧化物 20 和金属氢氧化物是优选的。在这些化合物中, 碱土金属化合物是优选的。

碱性或碱土金属化合物可单独或结合使用。

#### (e) 水滑石

作为水滑石, 可以使用在日本专利申请未审公开 No. 1241/1985 25 (JP-60-1241A) 和日本专利申请未审公开 No. 59475/1997 (JP-9-59475A) 中叙述的水滑石, 如表示为以下结构式的水滑石化合物。



在结构式中,  $M^{2+}$  表示  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  或任何其它的二价金 30 属离子;  $M^{3+}$  表示  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , 或任何其它的三价金属离子;  $A^{n-}$  表示  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , 或任何其它的  $n$ -价阴离子 (尤其, 单价

或二价阴离子) ;  $x$  是  $0 < x < 0.5$ ; 和  $m$  是  $0 \leq m < 1$ 。水滑石可单独或结合使用。

顺便提及, 水滑石可以商品名“DHT-4A”, “DHT-4A-2”, 或“Alcamizer”得自 Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.。

5 (f) 沸石

尽管并不特别限定沸石, 但可以使用非 H-型的那些沸石, 如在日本专利申请未审公开 No. 62142/1995 (JP-7-62142A) 中叙述的沸石 [其最小晶胞是具有碱性和/或碱土金属的结晶硅铝酸盐的沸石 (A-, X-, Y-, L-, 和 ZSM-型沸石, 丝光沸石型沸石; 菱沸石, 丝光沸石, 10 八面沸石, 和其它的自然生成的沸石) ]。

沸石可单独或结合使用。

顺便提及, A-型沸石可以商品名“Zeolam A-3”, “Zeolam A-4”, 或“Zeolam A-5”, X-型沸石以商品名“Zeolam F-9”, 和 Y-型沸石以商品名“HSZ-320NAA”得自 Tosoh Corp.

15 热稳定剂可单独或结合使用。通过将至少一种选自膦化合物, 有机羧酸的金属盐, 碱性或碱土金属化合物, 水滑石和沸石的物质与碱性含氮化合物结合使用, 也可赋予聚缩醛树脂以热稳定性, 即使热稳定剂的加入量小。

(每种组分的比率或比例)

20 在本发明的树脂组合物中, 位阻酚系列化合物的比率或比例是, 相对 100 重量份聚缩醛树脂, 约 0.001-5 重量份, 优选约 0.005-3 重量份, 和更优选约 0.01-1 重量份。

25 螺环化合物的比率或比例是, 相对 100 重量份聚缩醛树脂, 约 0.001-20 重量份, 优选约 0.01-10 重量份, 和更优选约 0.03-5 重量份。

上述加工稳定剂的比率或比例是, 相对 100 重量份聚缩醛树脂, 约 0.01-10 重量份, 优选约 0.03-5 重量份 (如, 约 0.05-3 重量份), 和尤其约 0.05-2 重量份。

30 热稳定剂的比率或比例可在约 0.001-10 重量份, 优选约 0.001-5 重量份 (尤其约 0.01-2 重量份) 的范围内选择, 相对 100 重量份聚缩醛树脂。

具体地, 如果使用碱性含氮化合物作为热稳定剂, 该碱性含氮

化合物的比率或比例可在约 0.001-1 重量份，和优选约 0.005-0.5 重量份（尤其约 0.01-0.15 重量份）的范围内选择，相对 100 重量份聚缩醛树脂。

#### （着色剂）

5 另外，本发明的聚缩醛树脂组合物还可具有（包含）着色剂。着色剂包括各种染料或颜料。作为染料，溶剂染料是优选的，且包括偶氮系列染料，葸醌系列染料，酞菁系列染料和萘醌系列染料。颜料可使用无机颜料或有机颜料。

10 无机颜料的例子是钛系列（含钛）颜料，锌系列（含锌）颜料，炭黑（如，炉黑，槽法炭黑，乙炔黑，Ketjen 黑），铁系列（含铁）颜料，钼系列（含钼）颜料，镉系列（含镉的）颜料，铅系列（含铅）颜料，钴系列（含钴）颜料和铝系列（含铝）颜料。

15 有机颜料的例子为偶氮系列颜料，葸醌系列颜料，酞菁系列颜料，喹吖啶酮系列颜料，茈系列（perylene-series）颜料，萘环酮（perinone）系列颜料，异二氢吖啶系列颜料，二噁唑系列颜料或 threne 系列颜料。

上述着色剂可单独或与多种着色剂结合使用。通过使用具有高遮光效果的着色剂[如炭黑，钛白（氧化钛）和酞菁系列颜料，尤其炭黑]，可提高聚缩醛树脂组合物的耐候性（耐光性）。

20 着色剂的含量是，例如，相对 100 重量份聚缩醛树脂，约 0-5 重量份（如，约 0.01-5 重量份），优选约 0.1-4 重量份，和更优选约 0.1-2 重量份。

可视需要向本发明的聚缩醛树脂组合物中单独或结合加入常规添加剂。作为添加剂，可以提及抗氧化剂（如，胺系列，亚磷酸系列，25 硫系列，氢醌系列和喹啉系列抗氧化剂），耐候性（耐光性）稳定剂，脱模剂（释放剂），成核剂，抗静电剂，滑动（摩擦/磨损）改进剂，耐冲击性改进剂（冲击改性剂），阻燃剂，表面活性剂，抗菌剂，抗真菌剂，芳香剂，调味料，各种聚合物[如，丙烯酸树脂 ( $C_{1-10}$  烷基（甲基）丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯的均聚或共聚物），丙烯30 酸核-壳聚合物，聚碳酸酯系列树脂，聚烯烃类树脂，聚氨酯系列树脂，聚酯系列树脂，含氟树脂，和硅氧烷系列树脂]，填料，和其它。

另外，如果需要，树脂组合物可与单独或结合的常规填料（如纤维性，板状或粒状填料）共混以提高成型制品的性能。纤维性填料包括无机纤维（如，玻璃纤维，碳纤维，硼纤维，钛酸钾纤维（晶须）），有机纤维（如，酰胺纤维），和其它。作为板状填料，可以提及玻璃片，云母，石墨，各种金属箔，和其它。粒状填料包括金属氧化物（如，氧化锌，矾土），硫酸盐（如硫酸钙，硫酸镁），碳酸盐（如碳酸钙），玻璃（如，磨细的纤维，玻璃珠，玻璃球），硅酸盐（滑石，高岭土，硅石，硅藻土，粘土，硅灰石），硫化物（如，二硫化钼，二硫化钨），碳化物（如，石墨氟化物，碳化硅），氮化硼，和其它。

#### （聚缩醛树脂组合物的生产工艺）

本发明的聚缩醛树脂组合物可以是粒状混合物或熔融混合物，且它可通过将聚缩醛树脂与位阻酚系列化合物，上述螺环化合物，和加工稳定剂和/或热稳定剂，和如果需要，其它的添加剂以常规方式进行混合而制成。例如，采用（1）一种工艺，包括，由主加料器加入每种组分，用单轴或双轴挤出机捏合并将所得混合物挤出成粒料，和模塑该粒料，（2）一种工艺，包括，由主加料器加入一种没有螺环化合物的组分，由侧加料器加入至少包含螺环化合物的组分（作为其它的组分，可以提及聚缩醛树脂，稳定剂，其它的添加剂，和类似物），用单轴或双轴挤出机捏合并将所得混合物挤出成粒料，和模塑该粒料，（3）一次制造组成不同的粒料（母料），以确定比率混合（稀释）粒料，和将所得粒料模塑得到具有确定组成的成型制品，或（4）一种工艺，包括，通过例如喷雾将抑制剂施用到造粒的聚缩醛树脂上，和将所得粒料模塑得到具有确定组成的成型制品。另外，在用于成型制品的组合物的制备中，有利地将作为基材的粉状（粒状）聚缩醛（如，通过研磨一部分或所有的聚缩醛树脂而得到的粉末（粒状））与其它的组分（如，位阻酚化合物，加工稳定剂，热稳定剂，螺环化合物）进行混合并随后熔体捏合，这样提高添加剂的分散性。

本发明的聚缩醛树脂组合物实现：因为聚缩醛树脂的氧化或热分解而产生的甲醛释放明显受到限制或抑制，而且在模塑和处理（尤其熔体模塑和处理）步骤中的工作环境得到改善或改良。另外，分解产物或添加剂在模具上的沉积（模具沉积物），这些产物从成型制品中

的起霜或渗料可明显受到限制或抑制，且模塑和处理步骤时的各种问题得到改进。因此，本发明的树脂组合物可通过常规方法如注塑，挤塑，压塑，吹塑，真空模塑，泡沫模塑，旋转模塑，和气体注塑而用于制造各种成型制品。

5 (成型制品)

由上述聚缩醛树脂组合物形成的本发明聚缩醛树脂制品同时包括 (含有) 位阻酚化合物，特定螺环化合物，和加工稳定剂和/或热稳定剂，并在挤塑和/或模塑工艺中具有优异的稳定性，同时释放(或生成) 非常少量的甲醛。换句话说，由包含抗氧化剂和其它的稳定剂的常规聚缩醛树脂模塑的成型制品释放较大量的甲醛，造成腐蚀和变色，并污染生活和工作环境。例如，市售普通聚缩醛树脂制品的甲醛释放是在干燥条件(在恒温干燥气氛)下的约  $2\text{--}5\mu\text{g}/1\text{ cm}^2$  的表面积和在潮湿条件(在恒温加湿气氛)下的约  $3\text{--}6\mu\text{g}/1\text{ cm}^2$  的表面积。

10 另一方面，本发明聚缩醛树脂制品的甲醛释放干燥条件(在恒温干燥气氛)下不超过  $1.5\mu\text{g}/1\text{ cm}^2$  的成型制品表面积，优选约  $0\text{--}1.3\mu\text{g}$ ，更优选约  $0\text{--}1\mu\text{g}$ ，通常约  $0.01\text{--}1\mu\text{g}$ 。另外，在潮湿条件下，甲醛释放不超过  $2.5\mu\text{g}$  (约  $0\text{--}2\mu\text{g}$ ) /  $1\text{ cm}^2$  的成型制品表面积，优选约  $0\text{--}1.7\mu\text{g}$ ，更优选约  $0\text{--}1.5\mu\text{g}$ ，通常约  $0.01\text{--}1.5\mu\text{g}$ 。

15 按照本发明的成型聚缩醛树脂制品在干燥条件或潮湿条件下具有上述甲醛释放，但它在这两种条件下一般表现出以上的释放水平。

20 在干燥条件下的甲醛释放可测定如下。

在根据需要切割聚缩醛树脂的成型制品并测量其表面积之后，将合适部分的该制品(如相当于表面积约  $10\text{--}50\text{ cm}^2$  的量)放在容器(20 ml 容量)中，在温度  $80^\circ\text{C}$  下密封和放置(或保持)24 小时。25 然后，将该密封容器装以 5 ml 水并按照 JIS K0102, 29(在甲醛标题下)分析水溶液中的甲醛，计算单位表面积成型制品的甲醛释放( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

在潮湿条件下的甲醛释放可确定如下。

30 在根据需要切割聚缩醛树脂的成型制品并测量其表面积之后，将合适部分的该制品(如相当于表面积约  $10\text{--}100\text{ cm}^2$  的量)由包含 50 毫升蒸馏水的容器(1 L 容量)的盖悬挂。在密封容器之后，将该容器在恒温炉中在  $60^\circ\text{C}$  下放置(或保持)3 小时。然后，将容器

在室温下放置 1 小时并按照 JIS K0102, 29 (在甲醛标题下) 分析该容器内的水溶液中的甲醛, 计算单位表面积成型制品的甲醛释放 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

本发明对甲醛释放的上述定量限制不仅对可得自包含聚缩醛树脂, 位阻酚系列化合物, 特定螺环化合物, 和加工稳定剂和/或热稳定剂以及有或没有常规添加剂 (常规稳定剂, 脱模剂, 等) 的聚缩醛树脂组合物的成型制品, 而且对模塑自包含无机填料和/或其它的聚合物的相当树脂组合物的成型制品有效, 仅要求该制品的主要部分 (例如, 50-100% 的总表面积) 由聚缩醛树脂构成 (例如, 多色制品或涂覆制品)。

按照本发明的成型制品可应用于其中甲醛令人讨厌 (例如, 用作汽车部件的把手和杠杆) 的任何使用领域, 而且也可有利地用作各种领域的部件和元件, 包括汽车部件, 电气和电子元件 (驱动元件和从动元件) 部件, 建筑元件和管道安装部件, 家用和化妆品部件, 和医疗设备 (用于诊断或治疗用途) 部件。

具体地, 汽车部件包括 (但不限于) 客车内部部件如内部把手, 燃料筒开启工具, 座带扣, 辅助膝盖, 各种开关, 把手, 杠杆, 夹子, 等, 电气系统部件如仪表和连接器, 与音频设备和客车导航设备有关的车辆内电气和电子部件或装备, 与金属接触的部件, 通常窗户调节器底板, 门锁驱动部件, 镜部件, 刮水器马达系统部件, 和燃料系统部件。

电气或电子元件部件 (机械部件) 包括例如, 由聚缩醛树脂制品构成并配有许多金属接触的部件或元件 [如音频设备如磁带录音机, 视频设备如磁带录像机 (VTR), 8mm 或其它的视频摄相机, 等, 办公室自动化 (OA) 设备如复印机, 传真机, 文字处理器, 计算机, 等, 由电马达或弹簧的驱动力驱动的玩具, 电话, 作为计算机附件的键盘或类似物]。具体地说, 可以提及底盘, 齿轮, 杠杆, 凸轮, 滑轮, 和轴承。另外, 本发明可应用于至少部分由模塑聚缩醛树脂制成的光学和磁记录介质部件 (如金属薄膜磁带盒, 磁盘盒, 光学磁盘盒, 等) 和更尤其, 用于音乐的金属磁带盒, 数字音频磁带盒, 8 mm 录象磁带盒, 软盘盒, 小型磁盘盒, 等作为特定光学和磁介质部件, 可以提及磁带部件 (磁带体, 卷轴, 中心, 导向装置, 滚轴, 制止器,

盖, 等) 和磁盘盒部件 (磁盘盒体 (外壳), 开闭器, 夹板, 等).

另外, 按照本发明的聚缩醛树脂的成型制品可有利地用于建筑元件和管道部件如照明设备部件, 内部建筑元件 (如装置, 夹具, 陈设品), 管道, 龙头, 旋塞, 卫生间相关部件, 等, 涉及日常生活的各种产品, 化妆品, 和医疗设备, 例如紧固零件 (如拉链, 撤钮紧固零件, 簧和环紧固零件, 栏杆紧固零件), 文具, 唇膏或唇膏盒, 清洗设备, 水清洁器, 喷嘴, 喷雾设备或容器, 气溶胶容器, 通用容器, 注射器夹具, 等等。

因为本发明的聚缩醛树脂组合物包括 (含有) 位阻酚系列化合物, 特定螺环化合物, 和加工稳定剂和/或热稳定剂, 该聚缩醛树脂组合物在聚缩醛树脂的挤塑和/或模塑工艺中取得巨大的热稳定性改进。另外, 加入少量的上述组分能够抑制聚缩醛树脂及其制品的甲醛释放, 导致非常低的释放量, 并能够出色地改善周围环境 (如, 工作环境和使用环境)。另外, 本发明的聚缩醛树脂组合物即使在苛刻条件下也抑制甲醛释放, 从而抑制: 分解产物在模具中的沉积 (模具沉积物); 这些产物从成型制品中的起霜和渗料; 和该制品的热老化或变质, 从而能够提高该成型制品的质量和可模塑性。

#### 具体实施方案

##### 实施例

以下实施例用于更详细描述本发明且不应理解为限定本发明的范围。

顺便提及, 对于实施例和对比例, 热稳定性, 可模塑性 (沉积物在模具上的量), 模塑 (或成型) 制品在干燥和潮湿 (湿) 条件下的甲醛释放的量, 以及渗料 (渗料的程度) 通过以下方法评估。

##### 25 [热稳定性]

热稳定性根据粒料每分钟因热而重量下降的比率 (%/min.), 其中粒料在 230°C 下在空气中受热 45 分钟。

##### [可模塑性 (沉积物在模具上的量)]

由聚缩醛树脂组合物形成的粒料通过使用注塑机 (1,000 注射量) 连续或顺序成型或模塑, 得到某种形状的制品 (尺寸: 20mm × 1mm), 然后评估模具上的沉积程度并划分为 5 个等级。顺便提及, 等级数越小, 沉积物量越低或越小, 即模具沉积物量越低或越小。

[模塑制品在干燥环境中的甲醛释放的量]

将由 10 个测试片 (2mm × 2 mm × 50 mm; 总表面积约 40 cm<sup>2</sup>) 组成的每种树脂样品放在容器 (容量 20 ml) 密封并在恒温炉中在 80°C 下加热 24 小时。在空气冷却至室温之后, 将 5 ml 蒸馏水使用注射器注入容器中。该水溶液的甲醛含量按照 JIS K0102, 29 (在甲醛标题下) 测定并计算单位表面积的甲醛气体释放 (μg/cm<sup>2</sup>)。

[模塑制品在潮湿环境中的甲醛释放的量]

将板测试片 (100mm × 40 mm × 2 mm; 总表面积约 85.6 cm<sup>2</sup>) 由包含 50 ml 蒸馏水的聚乙烯瓶 (容量 1 L) 的塞子或盖悬挂。将该密封放置在 60°C 恒温炉中 3 小时, 随后在室温下放置 1 小时。该瓶中的水溶液的甲醛含量按照 JIS K0102, 29 (在甲醛标题下) 分析并计算该制品的单位表面积的甲醛气体释放 (μg/cm<sup>2</sup>)。

[渗料 (bleeding out)]

将板模塑制品 (70 mm × 40 mm × 3 mm) 在 120°C 下热处理整整一个白天和夜晚。然后, 观察模塑制品的表面并根据以下标准评估渗料程度。

“A”: 没有观察到渗料

“B”: 观察到轻微渗料

“C”: 观察到明显的渗料

20 实施例 1-41 和对比例 1-5

将 100 重量份聚缩醛树脂与位阻酚系列化合物, 螺环化合物, 加工稳定剂和热 稳定剂以表 1-4 所示的比例混合并使用双轴挤出机 (30 mm 直径) 将每种混合物熔体挤塑得到粒化组合物。通过使用粒料, 评估熔融态树脂组合物的热稳定性。另外, 规定的试验片使用注塑机由粒料制成, 并评估模塑时的模具沉积物。另外, 评估每种规定的测试片的甲醛释放量、及其渗料。结果示于表 1-4。

为了比较, 按照上述评估以下样品: 通过将 CTU 脲胺加入包含聚缩醛树脂和位阻酚系列化合物的基础体系而制成的样品; 通过将苯并脲胺 (没有螺环的脲胺化合物) 加入该基础体系而制成的样品; 30 通过将蜜胺 (热稳定剂) 加入该基础体系而制成的样品; 通过将苯并脲胺, 加工稳定剂和热稳定剂加入该基础体系而制成的样品; 和通过将蜜胺 (热稳定剂), 加工稳定剂和其它的热稳定剂加入该基础体系

而制成的样品。结果示于表 5。

用于实施例和对比例的聚缩醛树脂，位阻酚系列化合物，螺环化合物，加工稳定剂，热稳定剂和着色剂如下。

#### 1. 聚缩醛树脂“a”

(a-1)：包含聚缩醛树脂作为主要组分的共聚物（一种通过熔融水解法稳定的树脂，熔体指数=9 g/10分钟）

(a-2)：包含聚缩醛树脂作为主要组分（一种通过溶液水解法稳定的树脂，熔体指数=9 g/10分钟）

顺便提及，熔体指数是根据 ASTM-D1238 并在温度 190°C 下使用 10 2169 克树脂的条件下测定的值 (g/10分钟)。

#### 2. 位阻酚系列化合物“b”

(b-1)：三甘醇二[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]

(b-2)：季戊四醇四[3-(3, 5-二-t-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]

#### 3. 螺环化合物“c”

(c-1)：包含结晶水[包含 8% 重量结晶水]的 CTU 脰胺

(c-2)：无水 CTU 脰胺[通过在 200°C 下在氮气气氛下热处理 (c-1) CTU 脰胺 3 小时而得到]

(c-3)：包含结晶水的 CTU 脰胺/CTU 单胍胺混合物(包含 5% 重量结晶水和 3% 重量 CTU 单胍胺的混合物)

(c-4)：CMTU 脰胺

(c-5)：3, 9-二[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三嗪基)-1, 1-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷

(c-6)：苯并胍胺[由 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 制造]

#### 4. 加工稳定剂“d”

(d-1)：亚乙基二硬脂基酰胺

(d-2)：聚乙二醇(数均分子量：35, 000)

(d-3)：脱水山梨醇单-或二硬脂酸酯

(d-4)：甘油单硬脂酸酯

(d-5)：乙二醇二硬脂酸酯

(d-6)：季戊四醇四硬脂酸酯

(d-7) : 甘油单榆树酸酯

(d-8) : 聚氧乙烯-聚氧丙烯 (50/50 (摩尔比)) 嵌段共聚物  
(数均分子量: 6, 000)

(d-9) : 褐煤酸酯

5 (d-10) : 聚乙二醇 (数均分子量: 6, 000)

5. 热稳定剂 (有机羧酸的金属盐, 碱土金属盐) "e"

(e-1) : 钙 12-羟基硬脂酸酯

(e-2) : 离聚体 [由 Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.  
制造, Himilan 1702]

10 (e-3) : 氧化镁

(e-4) : 柠檬酸钙

(e-5) : 乙酸钙

(e-6) : 硬脂酸镁

(e-7) : 氢氧化镁

15 (e-8) : 水滑石 [由 Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. 制  
造, DHT-4A]

(e-9) : 沸石 A-4 [由 Tosoh Corp. 制造, Zeolam A-4]

6. 热稳定剂 (碱性含氮化合物, 脲化合物) "f"

(f-1) : 蜜胺

20 (f-2) : 蜜胺-甲醛树脂, 得自以下步骤,

使用相对 1 mol 蜜胺的 1.2 mol 甲醛。将甲醛与蜜胺在水溶液,  
在 pH 8 下在 70°C 下反应得到蜜胺-甲醛树脂 (水溶性起始或早期缩  
合物), 而在反应体系中没有出现白色浑浊。然后, 将反应体系在搅  
拌下调节至 pH 6.5 并保持或继续搅拌以沉淀蜜胺-甲醛树脂, 然后通  
25 过干燥从沉淀物中得到粉状粗蜜胺-甲醛树脂是所得沉淀物。该粉末  
用热水 (60°C) 洗涤 30 分钟并过滤, 然后将残余物用丙酮洗涤并干  
燥得到白色粉末的蜜胺-甲醛树脂。

(f-3) : 蜜勒胺 [由 Nissan Chemical Industries, Ltd. 制造]

(f-4) : 尼龙 6-66-610

30 (f-5) : 尿囊素 [由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 制造]

(f-6) : 尿囊素二羟基铝 [由 Kawaken Fine Chemicals Co.,  
Ltd., ALDA 制造]

(f-7) : 尼龙-66 (平均颗粒尺寸: 3μm)

(f-8) : 联二脲

(f-9) : 聚 (N-乙烯基乙酰胺)

(f-10) : 聚 (乙烯基吡咯烷酮)

5 (f-11) : 三苯基膦

(f-12) : 己二酸二酰肼

7. 着色剂“g”

(g-1) : 炭黑 (乙炔黑)

(g-2) : 酚菁系列蓝色染料

10 (g-3) : 氧化钛

(g-4) : 群青

表1

实验例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
聚缩醛树脂 "a"	a-1	a-1	a-2	a-1									
(重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
位阻酚类化合物 "b"	b-1	b-2	b-1	b-1	b-1	b-1	b-2	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1
(重量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
螺环化合物 "c"	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-2	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1
(重量份)	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
加工稳定剂 "d"	d-1	d-1	d-1	d-2	d-1	d-2	d-4	d-4	d-5	d-1	d-1	d-1	d-4
(重量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
热稳定剂 "e"	e-1	e-1	e-1	e-1	e-2	e-3	e-3	e-4	e-5	e-1	e-1	e-1	e-6
(重量份)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.03	0.03	0.03	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1
着色剂 "g"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
热稳定性 (%/min.)	0.016	0.016	0.013	0.014	0.013	0.013	0.014	0.015	0.012	0.012	0.017	0.015	0.015
模具沉积物	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1
甲醛释放量													
干燥 (ug/cm <sup>2</sup> )	0.9	0.9	0.4	0.6	0.4	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6	0.3	0.3	0.7
甲醛释放量													
潮湿 (ug/cm <sup>2</sup> )	1.1	1.2	0.5	0.9	0.6	0.7	0.9	0.9	0.5	0.5	0.4	0.4	0.6
涂料	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A

表2

实施例									
	14	15	16	17	18	19	20	21	22
聚缩醛树脂 "a" (重量份)	a-1 100	a-2 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
位阻酚系列化合物 "b" (重量份)	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3
螺环化合物 "c" (重量份)	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.5	c-2 0.5	c-3 0.5	c-4 0.5	c-5 0.5
加工稳定剂 "d" (重量份)	d-6 0.2	d-7 0.2	d-8 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-4 0.2	d-4 0.2	d-4 0.2
热稳定剂 "e" (重量份)	e-7 0.03	e-8 0.05	e-9 0.05	e-1 0.1	e-6 0.1	e-1 0.1	e-6 0.1	e-1 0.1	e-6 0.1
着色剂 "g" (重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
热稳定性 (*/min.)	0.016	0.012	0.012	0.014	0.014	0.015	0.014	0.014	0.014
模具沉积物	2	1	1	1	1	1	1	1	1
甲醛释放量 干燥 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.7	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5	0.4	0.4	0.5
甲醛释放量 潮湿 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.8	0.5	0.9	0.8	1.1	0.8	0.7	0.7	0.7
涂料	B	A	A	A	A	A	A	A	A

表3

实施例											
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
聚缩醛树脂 "a"	a-1	a-1									
(重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
位阻酚系列化合物 "b"	b-1	b-1									
(重量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3
螺环化合物 "c"	c-3	c-3									
(重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加工稳定剂 "d"	d-4	d-4	d-4	d-4	d-1	d-9	d-8	d-10	d-2	d-2	d-4
(重量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.2
"e"	e-1	e-1	e-1	e-1	e-2	e-5	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1
热稳定剂 (重量份)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.03	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
"f"	f-1	f-5	f-6	f-8	f-4	f-7	f-9	f-9	f-10	f-11	
着色剂 "g"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(重量份)											
热稳定性 (%/min.)	0.013	0.016	0.015	0.015	0.013	0.014	0.013	0.013	0.014	0.015	
模具沉积物	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1
甲酇释放量											
干燥 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.3	0.2	0.2	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.3	
甲酇释放量											
潮湿 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.7	0.4	0.4	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.6	
涂料	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

表4

		实施例					
		36	37	38	39	40	41
聚缩醛树脂 "a"	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	
(重量份)	100	100	100	100	100	100	
位阻酚系列化合物 "b"	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	
(重量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
螺环化合物 "c"	c-3	c-3	c-3	c-3	c-4	c-3	
(重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	
加工稳定剂 "d"	d-4	d-4	d-4	d-4	d-4	d-1	
(重量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
热稳定剂 "e"	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	
(重量份)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
"f"	-	-	-	-	-	f-12	
着色剂 "g"	g-1	g-2	g-3	g-4	g-1	g-1	
(重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
热稳定性 (%/min.)	0.015	0.015	0.013	0.015	0.015	0.013	
模具沉积物	1	1	1	1	1	1	
甲醛释放量 干燥 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	
甲醛释放量 潮湿 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	
涂料	A	A	A	A	A	A	

表5

		对比例				
		1	2	3	4	5
聚缩醛树脂 "a"	(重量份)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
位阻酚系列化合物 "b"	(重量份)	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3
螺环化合物 "c"	(重量份)	c-1 0.3	c-6 0.3	-	c-6 0.3	-
加工稳定剂 "d"	(重量份)	-	-	-	d-1 0.2	d-1 0.2
热稳定剂 "e"	(重量份)	-	-	-	e-1 0.1	e-1 0.1
"f"	-	-	f-1 0.3	-	f-1 0.2	-
着色剂 "g"	(重量份)	-	-	-	-	-
热稳定性 (%/min.)		0.027	0.029	0.025	0.017	0.019
模具沉积物		1	5	5	5	4
甲醛释放量 干燥 (μg/cm <sup>2</sup> )		1.7	1.7	1.6	1.1	1.3
甲醛释放量 潮湿 (μg/cm <sup>2</sup> )		2.8	2.9	2.6	1.7	2.0
渗料		A	C	C	C	C

由表显然看出，与对比例的树脂组合物相比，按照实施例的树脂组合物具有优异的热稳定性。另外，按照实施例的树脂组合物在模塑时具有少量的模具沉积物并在可模塑性上得到改进。另外，该树脂组合物可明显降低或减少甲醛释放的量，并可极大地概述周围环境。另外，由该树脂组合物形成的模塑制品没有添加剂渗料，并适用于外部部件。  
5